

NANOPARTÍCULAS CERÁMICAS

A.J. Aller, J.A. Gil, L.C. Robles, L.M. Mateos, J.C. Feo, F.J. Pereira
Universidad de León

Introducción

El estudio de los sistemas nanométricos representa un nuevo campo de trabajo multidisciplinar para la ciencia y la tecnología. La nanociencia y la nanotecnología han emergido en nuestras vidas con gran fuerza, dado su gran interés en múltiples aplicaciones, lo que sin duda permitirá un desarrollo tecnológico muy avanzado en los próximos años. Los beneficios económicos y sociales derivados del empleo de las nanopartículas se harán notar muy notablemente en múltiples facetas de la actividad humana (medicina, alimentación, medioambiente, telecomunicaciones, industria de la construcción, etc.).

Existen diversos tipos de nanopartículas y su clasificación depende del criterio seleccionado. Así, algunos de los posibles criterios de referencia son los siguientes: procedencia (natural, incidental y artificial o sintética), naturaleza química (orgánica e inorgánica), morfología (esférica, cilíndrica, elipsoidal, tubular, helicoidal, arracimada, campaniforme, arrecifal, dendrítica, zig-zag, forma de caja o jaula) y dimensiones espaciales (0D, 1D, 2D y 3D). Obviamente, las propiedades de estos materiales nanoestructurados están relacionadas con los aspectos mencionados anteriormente.

En el campo de la nanociencia, uno de los objetivos fundamentales consiste en posibilitar la manipulación de moléculas y átomos para poderlos ensamblar de la manera más eficaz posible y así poder preparar objetos con propiedades especiales, idealmente a la carta. La obtención de estas propiedades especiales radica fundamentalmente en dos aspectos fundamentales. Por un lado, la incrementada relación superficie/volumen, o lo que es lo mismo mayor área superficial relativa (por lo tanto, mayor número de átomos en la superficie) y, por otro de manera muy particular, el efecto de confinamiento cuántico (variación de las propiedades de los materiales con la disminución de su tamaño).

La química analítica no podía quedarse a un lado y también ha querido aprovechar este tirón para sacar partido del mundo de los nanomateriales.

Experiencias previas en el mundo de las nanopartículas naturales

Nuestro acercamiento al mundo micro/nanométrico, es decir, nuestra experiencia sobre el manejo de sistemas de pequeño tamaño, comenzó realmente hace tiempo, manipulando un tipo particular de micropartículas, coloides biológicos constituidos por bacterias [1-9].

Posteriormente, realizamos diversas experiencias con cenizas volantes naturales (constituidas fundamentalmente por óxidos de silicio y aluminio), las cuales fueron transformadas mediante molienda hasta alcanzar tamaños inferiores a 1 micra [10,11]. Este tipo de materiales fue inicialmente caracterizado físico-químicamente mediante diversas técnicas analíticas, como SEM-EDX, FT-IR y Raman. Posteriormente, dicho material fue transformado químicamente, siendo funcionalizado al fijar sobre su superficie pequeñas moléculas con varios grupos funcionales, susceptibles no sólo de fijarse sobre la superficie de las nanopartículas, sino también de retener algún analito (metal pesado). El empleo de moléculas como 2-mercaptoetanol y ácido tioglicólico proporcionó resultados muy interesantes. En una etapa posterior, estos sistemas fueron evaluados desde un punto de vista teórico, desarrollando ecuaciones matemáticas que permiten predecir su comportamiento frente a la retención de metales pesados.

Síntesis, propiedades y aplicación de nanopartículas sintéticas

La investigación centrada en el campo de las nanopartículas sintéticas fue desarrollada posteriormente, focalizando nuestra atención sobre las nanopartículas cerámicas, más concretamente, las basadas en óxidos de circonio y torio [12-17]. La elección de estos óxidos metálicos como matriz de las nuevas nanopartículas se llevó a cabo teniendo en cuenta dos criterios fundamentalmente. Por un lado, se consideró la posibilidad de poder ser utilizados de manera directa como modificadores químicos en el campo de la absorción atómica electrotrémica y, por otro lado, se evaluó la relativa escasez de este tipo de materiales en el mundo de las nanopartículas, fundamentalmente en el caso del torio.

El punto de partida de estas nanopartículas consistió en desarrollar algún método de preparación que resultase de fácil aplicación, por lo tanto, simple y, al mismo tiempo, fuese capaz de proporcionar nanomateriales de un tamaño medio lo más pequeño posible y granulometría estrecha. Después de varios intentos, se optó por un método químico, ya que permite un mejor control del tamaño de partícula, de su forma, de la granulometría y de la posible presencia de impurezas en las nanopartículas.

El método de síntesis consistía esencialmente en preparar una disolución sobresaturada de los metales seleccionados y posterior precipitación de sus hidróxidos modificando el pH. Para facilitar la formación de nanopartículas y evitar

que los núcleos precursores pudiesen formar agregados y crecer en tamaño, se incorporó un estabilizante orgánico a la disolución. Tras la evaluación de diferentes compuestos capaces teóricamente de desempeñar esta misión, se seleccionó el 1,2-etanodiol como el más adecuado (Fig. 1).

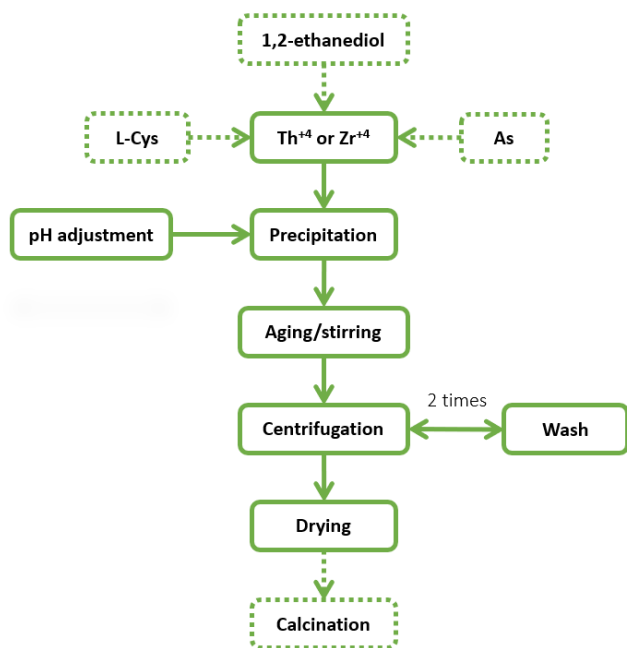


Fig. 1. Esquema representativo de la síntesis de nanopartículas.

Este método de síntesis permitió preparar nanopartículas de óxido de torio con un tamaño medio de partícula de unos 5 nm (Fig. 2) [12] y nanopartículas de óxido de circonio de 20 nm. No obstante, se observaron ligeras diferencias en función de la fase cristalina de estas últimas nanopartículas [15].

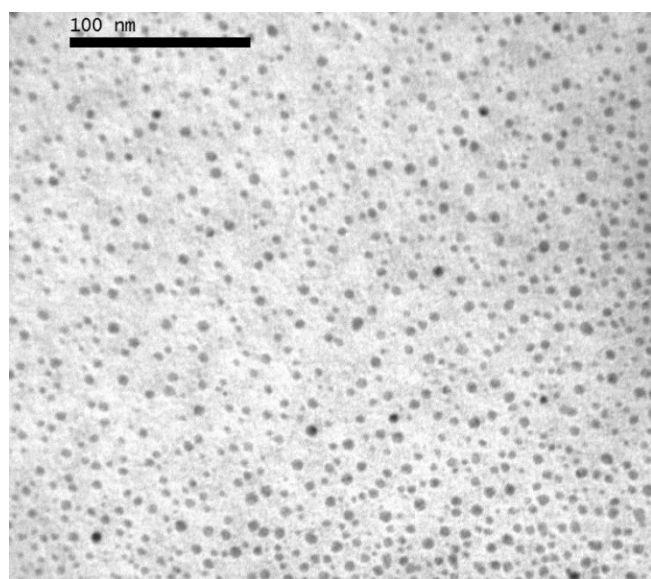


Fig. 2. Micrografía TEM de nanopartículas de óxido de torio.

Por otra parte, las nanopartículas formadas también fueron sometidas a diversos tratamientos térmicos con el fin de conseguir una buena estabilización cristalina. No obstante, los tamaños de partícula se incrementaban, aunque también experimentaban un proceso de homogeneización, tras las etapas de calcinación.

La caracterización de estas nanopartículas se llevó a cabo utilizando diversas técnicas: TEM, SEM-EDX, XRD, FT-IR, Raman, Fluorescencia y técnicas voltamétricas, las cuales permitieron estudiar sus propiedades ópticas, tamaño de partícula y cristalinidad [15,17].

Con el fin de incrementar las posibilidades de retención de este tipo de materiales en su empleo como sorbentes y de potenciar sus propiedades luminiscentes, se procedió a su funcionalización con alguna molécula pequeña, comparando los procesos de funcionalización directa (mientras se producía la nanopartícula), e indirecta, es decir, posteriormente a la síntesis de la nanopartícula. Los mejores resultados se obtuvieron en el primer caso, aunque las diferencias encontradas desde el punto de vista de la eficacia de retención no son muy diferentes. El empleo de cisteína como molécula inmovilizada fue muy eficaz desde este punto de vista.

Posteriormente, las nanopartículas preparadas fueron empleadas con fines analíticos en la separación de arsénico en muestras ambientales, controlando el proceso de retención mediante ICP-MS y técnicas electroquímicas, como la voltametría cíclica y la voltametría diferencial de impulsos [13,14,16].

Por último, se evaluaron las propiedades luminiscentes de ambos tipos de nanomateriales [15,17]. Características ópticas importantes de las nanopartículas de torio muestran un pico de absorción a 222 nm, mientras que las nanopartículas de torio dopadas con cisteína y/o arsénico muestran un desplazamiento batocrómico de su máximo de absorción hasta 233 nm. Las longitudes de onda características de los espectros de emisión fueron 325 nm para el óxido de torio puro y 385 nm para el óxido de torio dopado con arsénico. Las nanopartículas de torio dopadas con cisteína mostraron una banda de emisión a 385/415 nm, observándose un ligero desplazamiento hacia el rojo dependiendo de la longitud de onda de excitación.

Trabajos futuros

Tras estos trabajos con materiales en las escalas micro y nanométricas, nos disponemos a dar un nuevo salto hacia delante. Ya conocemos diferentes procedimientos de síntesis de nanopartículas cerámicas y tenemos una dilatada experiencia en manipulación de bacterias, ¿por qué no aunar dichos conocimientos? Nuestro futuro próximo en el campo de los nanomateriales está focalizado en la preparación de nuevas nanopartículas con capacidad antibacteriana.

Debido al incremento de la resistencia de las bacterias a los antibióticos y de la contaminación cruzada, el

desarrollo de agentes bactericidas muy eficientes se hace imprescindible. Afortunadamente, la actividad fotoantibacteriana es un proceso muy prometedor.

Desde este punto de vista, el objetivo es diseñar y preparar nanopartículas con propiedades especiales, susceptibles a la vez de ser empleadas como secuestradores de especies tóxicas en diversos sistemas biológicos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) A.J. Aller and M.A. Castro (2006). *Live bacterial cells as analytical tools for speciation analysis: Hypothetical or practical?* TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY (TrAC), 25: 887-898. DOI: 10.1016/j.trac.2006.03.009.
- 2) L.C. Robles and A.J. Aller (1994). *Preconcentration of beryllium on the outer membrane of Escherichia coli and Pseudomonas putida prior to determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.* JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, 9: 871-879. DOI: 10.1039/ja9940900871.
- 3) L. C. Robles, B. de Celis, J.M. Lumbreras and A.J. Aller (1997). *Living bacterial cells microextraction as a tool for speciation of organoseleno compounds.* ANALYTICAL COMMUNICATIONS, 34: 409-411. DOI: 10.1039/a707304f.
- 4) A.J. Aller and L.C. Robles (1998). *Determination of selenocystamine by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry after a selective preconcentration by living Pseudomonas putida.* JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY, 13: 469-476. DOI: 10.1039/a707334h.
- 5) A.J. Aller and L.C. Robles (1998). *Speciation of selenomethionine and selenourea using living bacterial cells.* THE ANALYST, 123: 919-927. DOI: 10.1039/a707696g.
- 6) J.C. Feo, E. Ordoñez, M. Letek, M.A. Castro, M.I. Muñoz, J.A. Gil, L.M. Mateos and A.J. Aller (2007). *Retention of inorganic arsenic by coryneform mutant strains.* WATER RESEARCH, 41: 531-542. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.015.
- 7) A.F. Villadangos, E. Ordóñez, M.I. Muñoz, I.M. Pastrana, M. Fiuza, J.A. Gil, L.M. Mateos, and A.J. Aller (2010). *Retention of arsenate using genetically modified coryneform bacteria and determination of arsenic in solid samples by ICP-MS.* TALANTA, 80: 1421-1427. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.09.046.
- 8) E. Ordoñez, A.F. Villadangos, M. Fiuza, F.J. Pereira, J.A. Gil, L.M. Mateos and A.J. Aller (2012). *Modelling of arsenate retention from aqueous solutions by living coryneform double-mutant bacteria.* ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, 9(2): 121-129. DOI: 10.1071/EN11072.
- 9) L.M. Mateos, A.F. Villadangos, L.K. Santana, F.J. Pereira, A.G. de la Rubia, J.A. Gil, A.J. Aller (2016). *Comparative mathematical modelling of a green approach for bioaccumulation of cobalt from wastewater.* ENVIRONMENTAL SCIENCE & POLLUTION RESEARCH, 23: 24215-24229. DOI 10.1007/s11356-016-7596-y.
- 10) M.I. Muñoz and A.J. Aller (2012). *Chemical modification of coal fly ash for the retention of low levels of lead from aqueous solutions.* FUEL, 102: 135-144. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.042.
- 11) M.I. Muñoz, A.J. Aller and D. Littlejohn (2014). *The bonding of heavy metals on nitric acid-etched coal fly ashes functionalized with 2-mercaptoethanol or tioglycolic acid.* MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 143: 1469-1480. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.12.002.
- 12) F.J. Pereira, M.T. Díez and A.J. Aller (2013). *Synthesis and characterization of arsenic-doped cysteine-capped thoria-based nanoparticles.* JOURNAL OF NANOPARTICLES RESEARCH, 15: 1895-129. DOI 10.1007/s11051-013-1895-8.
- 13) F.J. Pereira, M.D. Vázquez, L. Debán and A.J. Aller (2013). *Cyclic voltammetry of arsenic-doped cysteine-capped ceramic nanoparticles.* ELECTROCHIMICA ACTA, 109: 125-135. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.087.
- 14) F.J. Pereira, M.D. Vázquez, L. Debán, and A.J. Aller (2015). *Determination of arsenic by ICP-MS after retention on thoria nanoparticles.* ANALYTICAL METHODS, 7: 598-606. DOI: 10.1039/c4ay02181a.
- 15) F.J. Pereira, M.T. Díez and A.-J. Aller (2015). *Effect of temperature on the crystallinity, size and fluorescent properties of zirconia-based nanoparticles.* MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 15: 135-146. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.12.025.
- 16) F.J. Pereira, M.D. Vázquez, L. Debán, A.J. Aller (2016). *Inorganic arsenic speciation by differential pulse anodic stripping voltammetry using thoria nanoparticles-carbon paste electrodes.* TALANTA, 152: 211-218. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.02.011
- 17) F.J. Pereira, M.A. Castro, M.D. Vázquez, L. Debán, A.J. Aller (2017). *Optical properties of ThO₂-based nanoparticles.* JOURNAL OF LUMINESCENCE, 184: 169-178. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.12.025